

Bestimmung von PFT in Fisch mittels LC-MSMS

Aaron Egger

Bachelor-Thesis, Molecular Life Sciences, Analytische Chemie

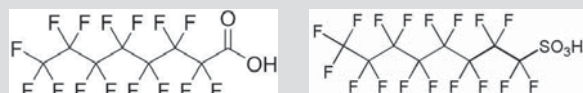
Amt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen Basellandschaft, Simon Meier
Experte: Dr. Markus Ehrat
Begleitdozent: Prof. Dr. Götz Schlotterbeck, FHNW Muttenz

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde eine LC-MSMS Methode entwickelt und validiert um 12 PFTs, inklusive PFOA und PFOS, in Fisch zu quantifizieren. Eine vorhandene LC-MSMS Methode für die Bestimmung von PFT in Wasser wurde auf das Waters Xevo UPLC System, das für diese Arbeit verwendet wurde, transferiert. Die Aufarbeitung der Proben erfolgte durch eine Extraktion mit Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (TBA) und tert-Butylmethylether (TBME)[3]. Sie zeichnet sich durch eine hohe Probenkapazität aus und ist kostengünstig. Die Methode erreichte bei 5µg/kg und bei 25µg/kg bei allen PFTs, ausser PFBS, eine Wiederfindung ≥80%. Die Interday Präzision war bei 5µg/kg bei 8 von 12 PFTs ≤ ±20%. Bei 25µg/kg waren die Präzision bei allen (ausser PFBS) ≤ ±20%. Die Methode ist nur bedingt breit anwendbar. Die Wiederholbarkeit und Wiederfindung sind je nach Matrix unterschiedlich. In Felchen wurden 3.7µg/kg ±14.8% PFOS nachgewiesen. Die Forelleprobe enthielt ≤0.5µg/kg PFOS. Bei den anderen Proben wurden mit dieser Methode keine PFTs nachgewiesen.

EINLEITUNG

Perfluorierte Tenside (PFTs) sind Tenside bei denen die Wasserstoffatome mit Fluoratome ausgetauscht wurden. Sie kommen unter anderem in der Produktion von Teflon und wasserabweisenden Jacken zum Einsatz [1]. Es sind Substanzen die nur künstlich hergestellt werden, sind aber in der Umwelt ubiquitär vorhanden[2]. Dadurch, dass Spuren von PFTs in Oberflächengewässer vorhanden sein können, ist es denkbar, dass auch Fische PFTs enthalten, da sie wie ein Filter für das Wasser wirken. So könnten sich PFTs im Fettgewebe des Fisches akkumulieren. Deshalb ist es interessant, PFTs in Fisch zu analysieren. Für das Amt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen Baselland ist vor allem der verzehrbare Anteil (Filet) von Interesse.



Die wichtigsten Vertreter der PFTs: PFOA und PFOS

RESULTATE

1. LC-MSMS Methode

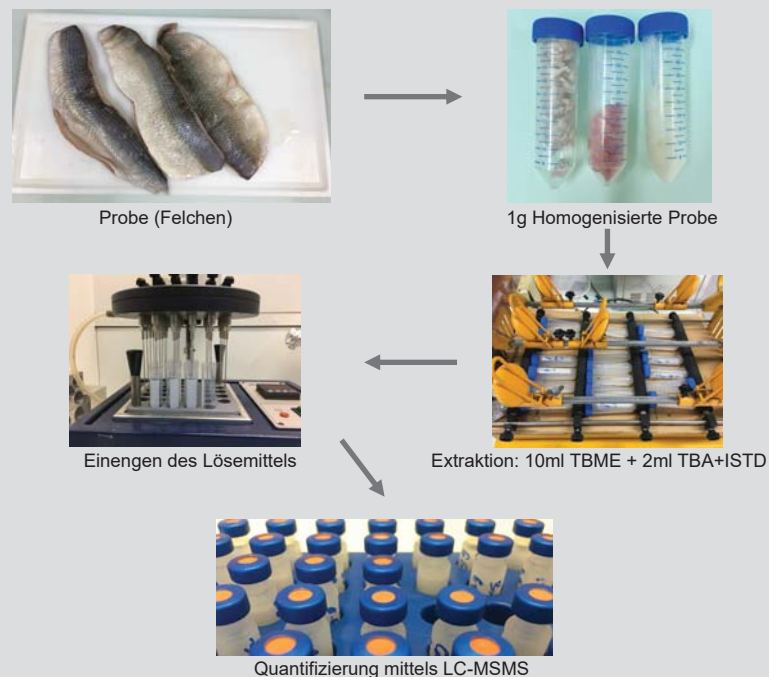
Eine vorhandene LC-MSMS Methode für die Bestimmung von PFTs in Wasser wurde auf das Waters Xevo UPLC System, das für diese Arbeit verwendet wurde, transferiert. Die MS Parameter und einzelne LC-Parameter wurden zusätzlich angepasst. Die Massenübergänge der PFTs wurden mithilfe der Software „Intellistart“ bestimmt und in die Methode übertragen. Wenn möglich wurden für die einzelnen PFTs je ein Quantifier- und ein Qualifier-Ion bestimmt. Die Quellenparameter wurden für maximale Signalintensität optimiert.

2. Aufarbeitung

Um eine geeignete Aufarbeitungsmethode zu finden wurden drei unterschiedliche Varianten getestet. Variante 1 war eine Extraktion mit Methanol, mit anschließendem Einsatz einer Strata X AW Weak Anion SPE. Die zweite Variante war eine Extraktion mit TBME und einem Cleanup mit einer Si-SPE Säule. Die dritte Variante, ähnlich wie die Variante 2, war eine Extraktion mit tBME aber ohne Cleanup. Es wurde mit der Variante 3 (TBME Extraktion, ohne Cleanup) die Aufarbeitungsvariante mit den besten Wiederfindungen und Präzision, im Vergleich zu den anderen Varianten, gefunden. Zusätzlich ist es die Methode mit dem kleinsten Kostenaufwand.

3. Verfahrensblindwert

Anhand von verschiedenen Aufarbeitungen konnte TBME als kritisches Reagenz identifiziert werden. Es wurde gezeigt, dass das Lösemittel mit PFTs belastet sein kann. Eine tBME puriss p.a Flasche hatte eine Konzentration von 410ng/l PFOS. Eine andere Flasche tBME puriss p.a wurde gefunden die eine minimalen PFOA Gehalt hat (ca. 6ng/L). Mit dieser wurden die weiteren Versuche durchgeführt. Es ist nicht möglich Lösemittel zu kaufen das garantiert keine PFTs enthält. Deshalb müssen in Zukunft die neuen Lösungsmittelflaschen zuerst getestet werden.



4. Validierung

Mit der Methode konnten ein LOQ von 0.5µg/kg erreicht werden und deckt einen dynamischen Bereich von 0.5µg/kg bis 50µg/kg ab. Die Methode hat bei 5µg/kg und bei 25µg/kg bei allen PFTs, ausser PFBS, eine Wiederfindung ≥80%. Die Interday Präzision war bei 5µg/kg bei 8 von 12 PFTs ≤ ±20%. Bei 25µg/kg waren die Präzision bei allen (ausser PFBS) ≤ ±20%. Die Methode hat nur eine bedingt grosse Anwendbarkeit. Die Wiederholbarkeit und Wiederfindung sind bei je nach Matrix unterschiedlich. Dies wurde mit Felchen (*Coregonus*), Lachs(*Salmo*), Forelle (*Salmo trutta*), Egli (*Perca fluviatilis*), Thunfisch (*Thunnus albacares*) und Dorsch (*Gadidae*) überprüft. Thunfisch und Dorsch verhalten sich ähnlich wie Felchen. Forelle und Lachs haben bei langkettigeren PFTs grössere Streuungen. Egli hat generell ca. 10% schlechtere Wiederfindungen im Vergleich zu Felchen.

SCHLUSSFOLGERUNG

Grundsätzlich können mit dieser Methode PFTs in Fisch quantifiziert werden. Bei einer Kampagne muss aber die matrixspezifische Wiederfindung und Wiederholbarkeit beachtet werden. Das verwendete Lösemittel ist ein kritisches Reagenz da es PFTs enthalten kann. Dies muss vor der Durchführung der Methode abgeklärt werden. Der Gehalt sollte so minimal wie möglich sein. Durch diese Methode ist es nun möglich erste Untersuchungen zu machen, wie gross die PFT Belastung in Schweizer Fisch ist. Mit den dadurch generierten Daten kann eine erste Abschätzung gemacht werden, wie hoch die PFT Belastung sein darf. Bis jetzt sind nur Toleranzwerte für PFT in Trinkwasser festgelegt.

REFERENZEN

- [1] T.P Knepper, eds., Polyfluorinated chemicals and transformation products, Springer, Heidelberg; New York, 2012
- [2] S. Taniyasu, K. Kannan, A survey of Perfluorooctane Sulfone and Related Perfluorinated Organic Compounds in Water, Fish, Birds, and Humans from Japan, Environ. Sci. Technol. 37 (2003)